

DERWENT-ACC-NO: 1989-225709

DERWENT-WEEK: 198931

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic resin compsn. with permanent antistatic properties - comprising polyether:ester:amide, poly:alkylene oxide glycol, modified vinyl polymer, etc.

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0230368 (September 14, 1987) , 1988JP-0229069 (September

13, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 01163252 A	June 27, 1989	N/A	011 N/A
JP 93024175 B	April 7, 1993	N/A	010 C08L
051/04			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP01163252A	N/A	1988JP-0229069	September
13, 1988			
JP93024175B	N/A	1988JP-0229069	September
13, 1988			

JP93024175B Based on JP 1163252 N/A

INT-CL (IPC): C08L025/08; C08L033/06 ; C08L051/04 ; C08L055/02 ; C08L069/00 ; C08L077/12 ; C08L101/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP01163252A

BASIC-ABSTRACT: The resin compsn. comprises (A) 1-50 pts. wt. of a polyether esteramide having 90-10 wt.% of polyetheresteramide units, made with (a) an aminocarboxylic acid (e.g. omega-aminocaproic acid, omega-aminocaprylic acid) or lactam (e.g. caprolactam, capryllactam) of 6C or higher, or a salt of a diamine of 6C or higher and a dicarboxylic acid (e.g. salt of hexamethylenediamine and adipic acid, salt of hexamethylene diamine and isophthalic acid, (b) poly(alkyleneoxide)glycol (e.g. polyethylene glycol) with

a number ave. mol. wt. of 200-6,000 and (c) a dicarboxylic acid (e.g. terephthalic acid, isophthalic acid) having a carbon number of 4-20 (B) 1-50 (exclusive) pts. wt. of a polycarbonate resin, (C) 0.1-50 pts. wt. of a modified vinyl polymer having at least one functional gp. of carboxyl, epoxy, amino and substd. amino gps. (e.g. polymer of styrene, alpha-methylstyrene, etc. copolymerised with acrylic acid, glycidylacrylate, aminoethylacrylate , etc. (D) 0-97 pts. wt. of a graft (co)polymer which is prepd. by graft copolymerising (d1), 1-80 pts. wt. of a rubber polymer (e.g. polybutadiene, polystyrene-butadiene) with 99-20 pts. wt. of a monomer or a monomer mixt. (d2) of 100-40 wt.% of an aromatic vinyl monomer (e.g. methylstyrene vinyltoluene) and/or (meth)acrylic ester monomer (e.g. methyl(meth) acrylate, ethyl(meth)acrylate) and 0-60 wt.% of a vinyl cyanide type monomer (e.g. acrylonitrile, methacrylonitrile). The total amts. of the ingredient (A), (B), (C) and (D) is 100 pts. wt.

USE/ADVANTAGE - For use in copiers, dust removing devices, parts of electric appliances and machines, etc. for anti-static purposes. The compsn. is improved in permanent antistatic property, impact strength, mouldability and delamination resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A18 A23 A85

CPI-CODES: A04-C01A; A04-F06B; A05-A04; A05-E06A; A05-E09; A07-A04; A09-A03; A09-A05; A10-E01;

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-163252

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月27日

C 08 L 51/04  
25/08  
33/06  
69/00  
77/12  
101/02

LKY  
LDW  
LJC  
LPN  
LQS  
LQT  
LSZ  
LTA

7731-4J  
7445-4J  
7311-4J  
6609-4J  
B-7224-4J  
A-7224-4J  
A-2102-4J  
B-2102-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-229069

⑰ 出 願 昭63(1988)9月13日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)9月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-230368

㉑ 発 明 者 福 本 忠 男 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内  
㉒ 発 明 者 矢 野 一 久 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内  
㉓ 発 明 者 岩 元 正 聡 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内  
㉔ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

熱可塑性樹脂組成物

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) (A) (a) 炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタム、もしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩、(b) 数平均分子量200~6,000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールおよび(c) 炭素原子数4~20のジカルボン酸から構成されるポリエーテルエステルアミドで、ポリエーテルエステル単位が90~10重量%であるポリエーテルエステルアミド1~50重量部、

(B) ポリカーボネート樹脂1重量部以上50重量部未満、

(C) カルボキシ基、エポキシ基およびアミノ基または置換アミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有する変性ビニル系重合体0.1~50重量部および

(D) (d1) ゴム質重合体1~80重量部に

(d2) 芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%、シアン化ビニル系単量体0~60重量%からなる単量体または単量体混合物99~20重量部をグラフト(共)重合してなるグラフト(共)重合体0~97重量部からなり、かつ、

(A) + (B) + (C) + (D) が100重量部となる割合で配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

(2) (E) 芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%、シアン化ビニル系単量体0~60重量%、およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体または単量体混合物を(共)重合してなるビニル系(共)重合体を97重量部まで含有し、かつ(A) + (B) + (C) + (D) + (E) が100重量部である請求項1の熱可塑性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は永久帯電防止性を有し、かつ、耐衝撃

性に代表される機械的特性および成形加工性が優れ、かつ、層状剥離（千枚めくれ）のない制電性樹脂組成物に関するものである。

#### <従来の技術>

合成高分子材料は、その優れた特性によって広範な分野で使用されている。これらの材料は材料の持つ機械的強度に加え、帯電防止性を付与されればさらにその用途を拡大することができる。すなわち、静電気による障害を防止したい複写機、テレビなどの電子・電気機械部品、各種防塵用部品などへの用途展開が可能となる。

合成高分子材料の制電性を向上させる方法としては、共役ジエンおよび／またはアクリル酸エステルとアルキレンオキシド基を有するビニル系単量体を共重合して得られる親水性ゴム状重合体にビニル系単量体またはビニリデン単量体をグラフト重合して得る方法（特開昭55-38237号公報）などがあり、実用制電性を達成している。

また、本発明の構成成分の類似のものとしては、特開昭60-170646号公報のスチレン系樹脂にポリ

アミドエラストマを配合してなる組成物が挙げられ、スチレン系樹脂の耐摩耗性を改良している。  
<発明が解決しようとする問題点>

前記特開昭55-38237号公報記載の親水性ゴム状重合体に単量体をグラフト重合して得られた制電性樹脂は特殊な親水性ゴム状重合体を使用しているため、その製造方法が繁雑なこと、および得られる樹脂の機械的特性が劣る欠点があり、充分満足できるものではない。

また、特開昭60-170646号公報記載の方法は、帯電防止性および層状剥離防止性が不十分である。

よって、本発明は煩雑な方法によらずして、永久帯電防止性を有し、かつ、耐衝撃性に代表される機械的特性および成形加工性が均衡して優れ、かつ、層状剥離のない制電性樹脂組成物を提供することを課題とする。

#### <問題点を解決するための手段>

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(A) (a) 炭素原子数6以

上のアミノカルボン酸またはラクタム、もしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩、(b) 数平均分子量 200～8,000のポリ（アルキレンオキシド）グリコールおよび(c) 炭素原子数4～20のジカルボン酸から構成されるポリエーテルエステルアミドで、ポリエーテルエステル単位が90～10重量%であるポリエーテルエステルアミド1～50重量部、

(B) ポリカーボネート樹脂1重量部以上50重量部未満、

(C) カルボキシ基、エポキシ基およびアミノ基または置換アミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有する変性ビニル系重合体0.1～50重量部および

(D) (d1) ゴム質重合体1～80重量部に (d2) 芳香族ビニル系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル系単量体100～40重量%、シアン化ビニル系単量体0～60重量%からなる単量体または単量体混合物99～20重量部をグラフト（共）重合してなるグラフト（共）重合

体0～97重量部からなり、かつ、

(A) + (B) + (C) + (D) が100重量部となる割合で配合してなる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下本発明を具体的に説明する。

本発明における(A) ポリエーテルエステルアミドの構成成分である(a) 炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタムもしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩としてはω-アミノカブロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノベルゴン酸、ω-アミノカプリン酸および11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、およびラウロラクタムなどのラクタムおよびヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩およびヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩が用いられ、特にカプロラクタム、12-アミノドデカ

ン酸、ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩が好ましく用いられる。

(A) ポリエーテルエステルアミドの構成成分である(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(1, 3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが用いられる。これらの中でも、制電性が優れる点で、特にポリエチレングリコールが好ましく用いられる。ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は200~6,000、好ましくは250~4,000の範囲で用いられる。数平均分子量が200未満では得られるポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、数平均分子量が6,000を超える場合は、帯電防止性

が不足するため好ましくない。

(A) ポリエーテルエステルアミドの構成成分である(c) 炭素原子数4~20のジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸およびジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸(デカンジカルボン酸)のごとき脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸およびドデカンジ酸が重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールと

(c) ジカルボン酸は反応上は1:1のモル比で反応するが、使用するジカルボン酸の種類に応じて通常仕込み比を変えて供給される。

ポリエーテルエステル単位はポリエーテルエステルアミドの構成単位で90~10重量%の範囲で用いられ、90重量%を超える場合はポリエーテルエステルアミドの機械的特性が劣り、10重量%未満では樹脂の帯電防止性が劣り好ましくない。

(A) ポリエーテルエステルアミドの重合方法に関しては特に限定されず、例えば(イ)(a) アミノカルボン酸またはラクタムと(c) ジカルボン酸を反応させて両末端がカルボン酸基のポリアミドプレポリマをつくり、これに(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールを真空下に反応させる方法、(ロ) 前記(a)、(b)、(c)の各化合物を反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に高温で反応させることにより、カルボン酸末端のポリアミドプレポリマを生成させ、その後常圧または減圧下で反応を進める方法および(ハ) 前記

(a)、(b)、(c)の各化合物を同時に反応槽に仕込み、熔融混合した後、真空下で一挙に重合を進める方法等の公知の方法を利用することができる。

本発明において用いる(B) ポリカーボネート樹脂としては芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族-芳香族ポリカーボネートなどが挙げられる。一般には2, 2-ビス(4-オキシフェニル)アルカン系、ビス(4-オキシフェニル)エーテル系、ビス(4-オキシフェニル)スルホン、スルフィドまたはスルホキサイド系などのビスフェノール類からなる重合体、もしくは共重合体であり、目的に応じてハロゲンで置換されたビスフェノール類を用いた重合体である。

ポリカーボネート樹脂は任意の方法によって製造される。例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン(通称ビスフェノールA)のポリカーボネートの製造には、ジオキシ化合物として4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパンを用いて、苛性アルカリ水溶液

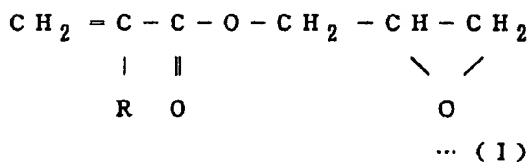
および溶剤存在下にホスゲンを吹き込んで製造するホスゲン法、または4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパンと炭酸ジエステルとを触媒存在下でエステル交換させて製造する方法を利用することができる。

本発明において用いる（C）カルボキシシル基、エポキシ基およびアミノ基または置換アミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有する変性ビニル系重合体（以下、変性ビニル系重合体と略称する）とは1種または2種以上のビニル系単量体を重合または共重合して得られる構造を有し、かつ分子中にカルボキシシル基、エポキシ基およびアミノ基または置換アミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する重合体である。これらの官能基の含有量に関しては、ごく少量でもよく、また樹脂としての性能を損なわない限り、多量に含むことも可能である。

通常は変性ビニル系重合体の1分子中に実質的に平均一種以上の上記官能基を含有すれば本発明の効果が効率的に発現される。(C) 変性ビニル

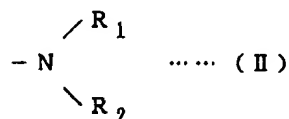
系重合体中にカルボキシシル基を導入する方法は特に制限はないが、①アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸およびイタコン酸などのカルボキシシル基または無水カルボキシシル基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法、② $\gamma$ 、 $\gamma'$ -アゾビス( $\gamma$ -シアノバレイン酸)、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビス( $\alpha$ -シアノエチル-p-安息香酸及び過酸化サクシン酸などのカルボキシシル基を有する重合開始剤および/またはチオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、 $\alpha$ -メルカプト-イソ酪酸および2, 3または4-メルカプト安息香酸などのカルボキシシル基を有する重合度調節剤を用いて、所定のビニル系単量体を(共)重合する方法および③メタクリル酸メチルやアクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系の(共)重合体をアルカリによってケン化する方法などを用いることができる。

エポキシ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば次式(I)



式中、Rは水素原子、低級アルキル基あるいはグリシジルエステル基で置換された低級アルキル基である)で示され、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジルなどを所定のビニル系単量体と共重合する方法などを用いることができる。

また、アミノ基または置換アミノ基を導入する方法についても特に制限はないが、例えば①次式(II)



(ただし、式中  $R_1$  は水素、メチル基、エチル基を表わし、 $R_2$  は水素、炭素原子数 1~12 のアルキル基、炭素原子数 2~12 のアルカノイル基、

炭素原子数 6~12 のフェニル基またはシクロアルキル基あるいはそれらの誘導体類を示す。) で表わされるアミノ基または置換アミノ基の少なくとも 1 種の官能基を有するビニル系単量体を所定のビニル系単量体と共重合する方法、②前記 (Ⅱ) で表わされるアミノ基、置換アミノ基およびそれらの鉱酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する連鎖移動剤および/または開始剤を用いて、所定のビニル系単量体を (共) 重合する方法などを用いることができる。

ここでアミノ基または置換アミノ基の少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体の具体例としてはアクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類

アリルアミン、メタアリルアミンおよびN-メチルアリルアミンなどのアリルアミン系誘導体類、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系誘導体およびp-アミノスチレンなどのアミノスチレン類などが挙げられる。

また、上記の官能基を有する連鎖移動剤の具体例としてはメルカプトメチルアミン、 $\beta$ -メルカプトエチルアミン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルアミン、N-( $\beta$ -メルカプトエチル)-N-メチルアミン、N-( $\beta$ -メルカプトエチル)-N-フェニルアミン、N-( $\beta$ -メルカプトエチル)-N-シクロヘキシルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)ジサルファイド、ビス-(2-アミノフェニル)ジサルファイド、ビス-(3-アミノフェニル)ジサルファイド、p-メルカプトアニリン、o-メルカプトアニリン、m-メルカプトアニリンおよびこれらの塩酸塩などが挙げられ、開始剤の具体例としては $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -

アミノ- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジメチルバレロニトリル)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -メチルアミノ- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジメチルバレロニトリル)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -エチルアミノ- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジメチルバレロニトリル)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビス( $\gamma$ -ジメチルアミノ- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジメチルバレロニトリル)、およびp-アミノベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。

(C) 変性ビニル系重合体の重合に用いられるビニル系単量体については特に制限はなく、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体および塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエンなどのビニル系単

量体から1種または2種以上を目的に合せて選んで用いることができる。特に、スチレン等の芳香族ビニル系単量体、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体の使用が得られる樹脂組成物の機械的性質が優れる点で好ましく用いられる。

なお、必要によってはポリブタジエン、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体(NBR)、スチレン/ブタジエン共重合体(SBR)、ポリアクリル酸ブチルおよびエチレン/プロピレン/ジエン系ゴム(EPDM)などのゴム状重合体を上記のビニル系単量体と併せて用いることもできる。

また、官能基の導入方法は上記の種々の方法を任意に組合わせて用いることもできる。

(C) 変性ビニル系重合体の製造法にも特に制限はなく、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの通常の方法を用いることができる。

本発明では一層の性能向上のために、さらに

(D) グラフト(共)重合体を配合することができる。

上記(D)グラフト(共)重合体とは(d1)ゴム質重合体1~80重量部に(d2)芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体からなる単量体または単量体混合物、および、芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体からなる単量体混合物から選ばれる単量体または単量体混合物をグラフト(共)重合したものである。

本発明で用いる(d1)ゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、具体的にはポリブタジエン、ポリスチレン-ブタジエン、ポリアクリロニトリル-ブタジエン等のジエン系ゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴムおよびエチレン-プロピレン-ジエン系モノマ三元共重合体等のゴム質重合体を使用できる。

特にブタジエンまたはブタジエン共重合体が好

ましい。

芳香族ビニル系単量体としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*o*-エチルスチレン、*o-p*-ジクロロスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

また、シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

また必要に応じて、他のビニル系単量体、例えばマレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリルアミド、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルなどを使用することもできる。

(D)グラフト(共)重合体において用いる(d2)の単量体または単量体混合物は、芳香族ビニル

部、好ましくは95~30重量部である。

この(D)グラフト(共)重合体におけるゴム質重合体の割合が1重量部未満では得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、80重量部を越える場合はゴム質重合体が分散不良となり、成形品の外観を損うため好ましくない。

(D)グラフト(共)重合体は公知の重合法、例えばゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体または単量体混合物と重合開始剤を連続的に供給して乳化重合する方法などによって得ることができる。

本発明の組成物には、さらに芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%、シアン化ビニル系単量体0~60重量%、およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体または単量体混合物を(共)重合してなるビニル系(共)重合体(E)を含有させてもよい。ビニル系(共)重合体(E)の構成成分である芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メ

チルスチレン、ビニルトルエン、*p-t*-ブチルスチレンなどが挙げられる。さらにシアン化ビニル系単量体を含有させることにより、顕著に耐衝撃性が向上する。芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびシアン化ビニル系単量体からなる混合物の配合比は、芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%、好ましくは100~50重量%、シアン化ビニル系単量体0~60重量%、好ましくは0~50重量%である。

シアン化ビニル系単量体の割合が60重量%を越える場合は、グラフト共重合体の熱安定性が著しく低下し、色調の悪い成形品となるため好ましくない。

(D)グラフト(共)重合体におけるゴム質重合体および単量体または単量体混合物の割合は、全グラフト(共)重合体100重量部中、ゴム質重合体1~80重量部、好ましくは5~70重量部、単量体または単量体混合物が99~20重量

部、好ましくは95~30重量部である。

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチルなどのエステル化合物などが挙げられる。

シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

また、これらと共重合しうる他のビニル系単量体としては、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、エチレン、プロピレンなどのオレフィン系単量体、*N*-ビニルピロリドン、アクリルアミド、無水マレイン酸、塩化ビニル、ブタジエンなどが挙げられる。

上記ビニル系(共)重合体(E)の具体例としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-スチレン-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルス

チレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。これらの(共)重合体は、1種または2種以上使用することもできる。

ビニル系(共)重合体(E)は、芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%からなる(共)重合体のみでも十分な物性が得られるが、さらに、シアン化ビニル系単量体またはマレイミド系単量体などの他のビニル系単量体を60重量%まで含有させることにより、顕著に耐衝撃性や耐熱性などの特性が向上する。

また、シアン化ビニル系単量体または他のビニル系単量体が60重量%を超える場合は、樹脂組成物が着色するなどの問題が起り好ましくない。

かくして得られた重合体は、(A)ポリエーテ

ルエステルアミド1~50重量部、好ましくは5~30重量部、(B)ポリカーボネート樹脂1重量部以上50重量部未満、好ましくは5重量部以上50重量部未満、(C)変性ビニル系重合体0.1~50重量部、好ましくは1~40重量部、

(D)グラフト(共)重合体0~97重量部、好ましくは0~89重量部、および(E)ビニル系重合体0~97重量部、好ましくは0~89重量部の範囲内で(A)+(B)+(C)+(D)+(E)が100重量部となるように配合する。

(A)ポリエーテルエステルアミドが1重量部未満では樹脂組成物の帯電防止性が不足し、50重量部を超える場合、樹脂組成物が柔軟になり、機械的性質が劣るため好ましくない。

(B)ポリカーボネート樹脂が1重量部未満では樹脂組成物の耐衝撃性が改良されず、50重量部以上では樹脂組成物の成形加工性が悪くなり好ましくない。

(C)変性ビニル系重合体が0.1重量部未満では樹脂組成物が層状剥離を起すため使用できず、

50重量部を超える場合、成形加工性が著しく悪化し、かつ、成形品の表面が無光沢となるため好ましくない。

(D)グラフト(共)重合体および/または(E)ビニル系(共)重合体を用いる場合、97重量部を超えると帯電防止性が劣るため好ましくない。

本発明の樹脂組成物の製造方法に関しては、特に制限はなく、例えば①(A)ポリエーテルエステルアミドと(C)変性ビニル系重合体(D)グラフト(共)重合体、および/または(E)ビニル系(共)重合体の樹脂混合物を予め溶融混練した後、(B)ポリカーボネート樹脂と溶融混練する方法、②前記(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分および(E)成分の樹脂混合物を一度に溶融混練する方法などを利用して製品化することができる。溶融混練はバンバリーミキサー、ロール、エクストルーダーなどを用いることができる。

本発明の樹脂組成物は本発明の樹脂組成物と相

溶性のある他の熱可塑性重合体、例えばポリアミド、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリグルタルイミド、水素添加および/または水素未添加のスチレン-ブタジエンブロック共重合体などのエラストマなどを混合して、成形用樹脂としての性能を改良することができる。また、スルホン酸の金属塩やアニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤などの帯電防止剤を添加して帯電防止性を一層向上させることも可能であり、さらに必要に応じてオリゴマなどの相溶化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種安定剤や顔料、染料、滑剤、および可塑剤、ガラス繊維、難燃剤などを添加することもできる。

また、(C)変性ビニル系重合体にエポキシ基含有ビニル重合体を用いる場合、スルホン酸塩、3級のアミンまたはリンの化合物を添加して、(A)成分と(B)成分、(D)成分および(E)成分の相溶性を一層向上させることもできる。

<実施例>



本発明を更に具体的に説明するために、以下、実施例および比較例を挙げて説明する。なお、最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形されたのち、下記の試験法により諸物性を測定した。

アイゾット衝撃強度：

ASTM D256-56A

引張強度：ASTM D638

曲げ弾性率：ASTM D790

MFR：ノズル2mmφ×8mm、温度220℃、

荷重10kgの条件で測定した。

体積固有抵抗値：2mm×40mmφ円盤を用い、室温23℃、湿度50

%RH雰囲気下で測定した。

測定には東亜電波工業㈱製の超絶縁抵抗計SM-10

型を用いた。

成形品の層状剥離防止性は成形品を折り曲げ、および引張試験した試験片の破断面の観察により行ない、◎：極めて良好、○：良好、X：成形品

が層状剥離を起こす、を判定基準とし、また、成形品の外観については◎：外観が極めて良好、○：良好、X：成形品の表面が損われ不良、を判定基準とした。

また、実施例中の部数および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。

#### 参 考 例

##### (1)(A)ポリエーテルエステルアミドの調製

A-1：カプロラクタム50部、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール44、2部およびテレフタル酸7、8部を“イルガノックス”1098(酸化防止剤)0、2部および三酸化アンチモン触媒0、1部と共にヘリカルリボン攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して260℃で60分間加熱攪拌して透明な均質溶液とした後、260℃、0、5mmHg以下の条件で4時間重合し、粘稠で透明なポリマを得た。

ポリマを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミド(A-1)を調製した。

A-2：ナイロン6・6塩(AH塩)60部、数平均分子量600のポリエチレングリコール33、9部およびアジピン酸8、7部を用い、重合時間を4時間にした以外は(A-1)と全く同じ方法でポリエーテルエステルアミド(A-2)を調製した。

A-3：ω-アミノデカン酸30部、ドデカンジ酸14、2部および数平均分子量1000のポリエチレングリコール58、6部を用いて、重合時間を3時間にした以外は(A-1)と同じ方法でポリエーテルエステルアミド(A-3)を調製した。

A-4：ω-アミノデカン酸95部および数平均分子量1000のポリエチレングリコール4、2部およびドデカンジ酸1、0を用いた以外は(A-1)と同じ方法でポリエーテルエステルアミド(A-4)を調製した。

##### (2)(B)ポリカーボネート樹脂の調製

B-1：レキサン121-111(EPL社製)を用いた。

B-2：レキサン141-111(EPL社製)を用いた。

##### (3)(C)変性ビニル系重合体の調製

C-1：スチレン70部、アクリロニトリル25部、メタクリル酸5部を懸濁重合して変性ビニル系重合体(C-1)を調製した。

C-2：メタクリル酸メチル74部、スチレン25部、メタクリル酸グリシジル1部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-2)を調製した。

C-3：スチレン70部、アクリロニトリル27部、アリルアミン3部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-3)を調製した。

C-4：スチレン95部、メタクリル酸5部を懸濁重合して、変性ビニル系重合体(C-4)を調製した。

##### (4)(D)グラフト(共)重合体の調製

D-1：ポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0、25μ、ゲル含率80%)60部(固形分換算)の存在下にスチレン72%、アクリロニトリル28%からなる単量体混合物40部を乳化重合

した。

得られたグラフト共重合体は硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体(D-1)を調製した。

D-2: D-1で使用したポリブタジエンラテックス40部(固形分換算)の存在下でメタクリル酸メチル72%、スチレン24%、アクリロニトリル4%からなる単量体混合物60部を乳化重合した後、D-1と同様にしてパウダー状のグラフト共重合体(D-2)を調製した。

D-3: ジェンNF35A(旭化成(株)製)10部をスチレン90部に溶解した後、塊状重合してグラフト重合体(D-3)を調製した。

D-4: D-1で使用したポリブタジエンラテックス15部(固形分換算)の存在下でスチレン75%、アクリロニトリル25%からなる単量体混合物85部を乳化重合した後、D-1と同様にしてパウダー状のグラフト共重合体(D-4)を調製した。

D-5: AES樹脂(ユニブライトUB-300、

住友ノーガタック(株)製)を用いた。

D-6: AAS樹脂(バイタックス6100、日立化成(株)製)を用いた。

(5)(E)ビニル系(共)重合体の調製

E-1: スチレン72部、アクリロニトリル28部を懸濁重合して共重合体(E-1)を調製した。

E-2: メタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部を懸濁重合して共重合体(E-2)を調製した。

E-3: スチレン50部、N-フェニルマレイミド30部、アクリロニトリル20部を乳化重合して共重合体(E-3)を調製した。

実施例1~8

参考例で調製した(A)ポリエーテルエステルアミド、(C)変性ビニル系重合体、(D)グラフト共重合体および(E)ビニル系(共)重合体を表1に示した配合比で混合し、ベント付40mmφ押出機で樹脂温度200℃で熔融混練、押出を行ないペレットを得た。

次に表1に示した配合比の(B)ポリカーボネ

ート樹脂と上記ペレットの混合物を上記押出機で樹脂温度230℃で熔融混練、押出を行なうことによって、ペレット状の製品を製造した。次いで射出成形機により、シリンダー温度230℃、金型温度60℃で試験片を成形し、各物性を測定した。

体積固有抵抗値は射出成形した厚さ2mmの円板を用い、次の条件で測定した。

(1) 成形直後、洗剤"ママレモン"(ライオン油脂(株)製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で充分洗浄してから表面の水分を取除いた後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

(2) 成形後50%RH、23℃中に200日間放置した後、洗剤"ママレモン"水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で充分洗浄してから表面の水分を取除いた後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

測定結果を表2に示した。

比較例1~8

参考例で調製した(A)ポリエーテルエステル

アミド、(B)ポリカーボネート樹脂、(C)変性ビニル系重合体、(D)グラフト(共)重合体および(E)ビニル系(共)重合体を表1に示した配合比で混合し、実施例1と同様の方法で各物性を測定した。結果を表2に示した。

以下 余 白

表 1

		樹 脂 組 成 物												
		(A) ポリエーテル エステルアミド		(B) ポリカーボネート 樹脂		(C) 炭性ビニル系 重合体		(D) グラフト (共) 重合体		(E) ビニル系 (共) 重合体		安 定 剤		P C - S
		名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数	部 数
実 施 例	1	A-1	15	B-1	30	C-1	5	D-1	12	E-1	38	-	-	0.5
	2	A-2	15	B-2	20	C-2	10	D-2	20	E-2	35	TPP	0.1	-
	3	A-3	15	B-1	40	C-3	10	D-4	35	-	-	リン酸	0.1	-
	4	A-1	30	B-1	40	C-2	30	-	-	-	-	チヌビン 327	0.5	-
	5	A-1	15	B-2	20	C-1	5	D-1	20	E-1/E-3	20/20	AO-30	0.3	0.1
	6	A-1	10	B-1	30	C-4	5	D-3	55	-	-	-	-	0.5
	7	A-1	15	B-1	30	C-1	5	D-5	50	-	-	-	-	-
	8	A-1	15	B-1	30	C-1	5	D-6	50	-	-	-	-	-
比 較 例	1	A-1	0.5	B-1	30	C-1	1	D-1	12	E-1	56.5	-	-	-
	2	A-2	60	B-1	25	C-1	15	-	-	-	-	-	-	-
	3	A-4	15	B-1	30	C-1	5	D-1	12	E-1	38	-	-	-
	4	A-1	15	-	-	C-1	5	D-1	12	E-1	68	-	-	-
	5	A-1	15	B-1	60	C-1	5	D-1	12	E-1	8	-	-	-
	6	A-1	15	B-1	30	-	-	D-1	12	E-1	43	-	-	-
	7	A-1	15	B-1	25	C-2	60	-	-	-	-	-	-	-
	8	-	-	B-1	30	C-1	5	D-4	65	-	-	-	-	-

チヌビン327 : 2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*n*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

"チヌビン" 327 (チバ・ガイギー社製)

T P P : トリフェニレンホスファイト

AO-30 : 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*n*-ブチルフェニル) プタン (アデカ・ア-ガス社製)

P C - S : 帯電防止剤 (花王社製)

表 2

		物 性						成 形 品		
		引 強 特 性		曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	1/2" アイソット 衝撃強さ (kg・cm/cm <sup>2</sup> /ft)	M F R (g/10分)	体 積 固 有 抵 抗 値		層 状 剥 離	外 観
							降伏応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)		
実 施 例	1	480	55	21900	26	31	3×10 <sup>10</sup>	2×10 <sup>10</sup>	◎	◎
	2	460	74	21800	21	24	1×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	◎	◎
	3	490	73	21700	19	18	2×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	◎	◎
	4	370	92	18700	15	17	1×10 <sup>10</sup>	9×10 <sup>9</sup>	○	○
	5	490	61	22000	17	10	8×10 <sup>10</sup>	7×10 <sup>10</sup>	◎	◎
	6	400	42	21100	15	46	8×10 <sup>11</sup>	5×10 <sup>11</sup>	◎	◎
	7	430	68	21000	31	31	2×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	◎	◎
	8	470	49	21400	18	26	2×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	◎	◎
比 較 例	1	550	32	23300	18	12	2×10 <sup>10</sup>	2×10 <sup>10</sup>	◎	◎
	2	260	71	8900	55	91	1×10 <sup>9</sup>	1×10 <sup>9</sup>	○	○
	3	510	36	22500	14	1	6×10 <sup>10</sup>	4×10 <sup>10</sup>	◎	◎
	4	460	32	22200	8	18	7×10 <sup>11</sup>	6×10 <sup>11</sup>	◎	◎
	5	480	61	21000	15	3	2×10 <sup>11</sup>	1×10 <sup>11</sup>	◎	○
	6	430	16	21300	12	39	2×10 <sup>11</sup>	2×10 <sup>11</sup>	×	◎
	7	440	37	21200	19	0.8	8×10 <sup>11</sup>	8×10 <sup>11</sup>	○	×
	8	540	30	23300	20	10	2×10 <sup>10</sup>	2×10 <sup>10</sup>	◎	◎

M F R : メルトフローレート

本発明の目的から外れるものに下線を付した。

表2の結果から次のことが明らかである。本発明の樹脂組成物（実施例1～8）はいずれも引張特性、曲げ弾性率および衝撃強度に代表される機械的性質と成形加工性が均衡して優れ、かつ低い体積固有抵抗値を有している。しかも表面洗浄や経時変化によっても抵抗値はほとんど変化せず、優れた永久帯電防止性を発揮する。また、成形品は層状剥離がなく、外観も極めて良好である。

一方、ポリエーテルエステルアミド（A）の配合量が1重量部未満の場合（比較例1、8）は帯電防止性（抵抗値）が劣り、ポリエーテルエステルアミド（A）が50重量部を超える場合（比較例2）は引張降伏応力と曲げ弾性率が劣る。

ポリカーボネート（B）の配合量が1重量部未満の場合（比較例4）は衝撃強度が改善されず、50重量部以上の場合（比較例5）は成形加工性が著しく悪くなる。

ポリエーテルエステル単位が10重量%未満のポリエステルエステルアミド（A）を使用した場合（比較例3）は帯電防止性が劣り、好ましくな

い。

カルボキシ基、エポキシ基およびアミノ基または置換アミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有する変性ビニル系重合体（C）の配合量が0.1重量部未満の場合（比較例6）は樹脂組成物の成形品が層状剥離し、50重量部を超える場合（比較例7）は成形加工性が悪く、成形品の外観を損ない好ましくない。

すなわち本発明の樹脂組成物は優れた機械的性質と成形加工性および永久帯電防止性を兼備し、かつ成形品の層状剥離および外観が極めて良好な組成物である。

#### < 発明の効果 >

本発明の熱可塑性樹脂組成物は永久帯電防止性、耐衝撃性等の機械的特性、成形加工性がともに優れ、かつ、層状剥離のないものである。

特許出願人 東レ株式会社